

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-071763
(43)Date of publication of application : 17.03.1998

(51)Int.Cl. B41M 5/00
B32B 27/00
B41J 2/01
C08J 5/18
C08L 23/26
C08L 29/04
C08L101/00

(21)Application number : 09-147243 (71)Applicant : GUNZE LTD
(22)Date of filing : 20.05.1997 (72)Inventor : KUME YOSHIMASA
SASAKI KUNIYAKI

(30)Priority
Priority number : 08153471 Priority date : 24.05.1996 Priority country : JP

(54) SHEET FOR WATER BASE INK PRINTING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a sheet for water base ink printing in which stain of water base ink is not caused even when the sheet for water base ink is preserved for a long period after printing or printing an image or the like with water base ink by using an ink-jet printer.

SOLUTION: The water base ink receptive layer (A) of a single-layer sheet comprises a composition in which 1-100 pts.wt. cationic component is blended with 100 pts.wt. component comprising 5-100wt% water absorbent resin and 95-0wt.% saponified ethylene-vinyl acetate copolymer. Or, the sheet for water base ink printing is formed of a laminated constitution in which an outer layer on one side or both sides comprises the water base ink receptive layer (A).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-71763

(43)公開日 平成10年(1998)3月17日

(51) Int.Cl. ^a	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 41 M 5/00			B 41 M 5/00	B
B 32 B 27/00			B 32 B 27/00	F
B 41 J 2/01			C 08 J 5/18	C E R
C 08 J 5/18	C E R		C 08 L 23/26	
C 08 L 23/26			29/04	

審査請求 未請求 請求項の数7 FD (全9頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平9-147243	(71)出願人	000001339 グンゼ株式会社 京都府綾部市青野町膳所1番地
(22)出願日	平成9年(1997)5月20日	(72)発明者	条 義正 滋賀県守山市森河原町163番地 グンゼ株式会社滋賀研究所内
(31)優先権主張番号	特願平8-153471	(72)発明者	佐々木 邦晃 滋賀県守山市森河原町163番地 グンゼ株式会社滋賀研究所内
(32)優先日	平8(1996)5月24日		
(33)優先権主張国	日本 (JP)		

(54)【発明の名称】 水性インク印刷用シート

(57)【要約】

【課題】 インクジェットプリンター等を用いて水性インクで印字あるいは画像等を印刷した後、該水性インク印刷用シートを長期間保存しても、水性インクの滲みがない水性インク印刷用シートを提供する。

【解決手段】 吸水性樹脂5~100重量%とエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物95~0重量%とからなる成分100重量部に対してカチオン性成分を1~100重量部を配合してなる組成物からなるインク受容層

(A) を有する単層シートおよび一方又は両方の外層が水性インク受容層(A) である積層構成の水性インク印刷用シート。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 吸水性樹脂単独成分、または吸水性樹脂とエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物とからなる成分の100重量部に対してカチオン性成分を1~100重量部配合してなる組成物からなる水性インク印刷用シート。

【請求項2】 吸水性樹脂5~100重量%とエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物95~0重量%とからなる成分100重量部に対してカチオン性成分を1~100重量部配合してなる組成物からなる水性インク受容層(A)を少なくとも一方の外層とする多層構成である水性インク印刷用シート。

【請求項3】 水性インク受容層(A)、接着性樹脂からなる接着層(B)および支持基材層(C)を備えてなる多層構成である請求項2に記載の水性インク印刷用シート。

【請求項4】 (A) / (B) の2層、もしくは (A) / (B) / (A)、(A) / (B) / (C) の3層、(A) / (B) / (C) / (B) / (A) の5層を有する多層構成である請求項2、3に記載の水性インク印刷用シート。

【請求項5】 支持基材層(C)が、プラスチックス、紙、不織布の1種からなる請求項2、3に記載の水性インク印刷用シート。

【請求項6】 支持基材層(C)がプラスチックからなりコロナ放電処理された濡れ張力が、40dyn/cm以上である(A) / (C) の2層もしくは(A) / (C) / (A) の3層を有する多層構成である請求項2、3、4に記載の水性インク印刷用シート。

【請求項7】 カチオン性成分が、第2級アンモニウム塩、第3級アンモニウム塩、第4級アンモニウム塩、第2級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤、第3級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤、第4級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤、アミン型又はアミン塩型カチオン界面活性剤、正電荷を有する微粒子並びにカチオン性を有するポリマーからなる群より選ばれる少なくとも1種であるで請求項1~6のいずれかに記載の水性インク印刷用シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水性インク印刷用シートに関する。更に詳しくは、インクジェットプリンター、ペンプリンター等で水性インクを印刷したシートを長期間保存しても、インクが滲まなく、また、耐水性に優れる水性インク印刷用シートの提供に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、例えばインクジェットプリンター等を用いて水性インクで印字や画像等を印刷し定着せしめ、例えばオーバーヘッドプロジェクター(OHP)等に用いられる水性インク印刷用シートとしては、

種々のプラスチックからなるシートが使用されている。斯かる水性インク印刷用シートとしては、例えばポリエスチル系フィルム又はシートの表面に水溶性ポリマーをコーティングしてなる水性インク印刷用コーティングシート(フィルムも含む)等が知られている。

【0003】 また、例えばポリエスチル系重合体等の基材層等の少なくとも1方面に、接着層を介して、例えば吸水性樹脂とエチレン酢酸ビニル共重合体からなるインク受容層を溶融押出して積層した水性インク印刷用積層シート等も知られている。

【0004】 しかしながら、ポリエスチル系シート等の表面に水溶性ポリマーをコーティングしてなる水性インク印刷用コーティングシートは、表面がベトツキ易く保存や取扱い性に問題があり、また水性インクの密着性、定着性が不十分であり、水を含んで膨潤するとインクが滲み易い傾向がある。更に、コーティングで形成された膜の強度が吸水により弱くなる等の耐水性が劣る傾向があった。

【0005】 一方、インク受容層を溶融押出し積層した水性インク印刷用積層シートは、吸湿する傾向があり、印字或は画像等が印刷されたシート等を長期間保存すると、経時的にインクが滲み出し印字或は画像等の輪郭がぼやける傾向がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記のような状況に鑑みなされたものである。本発明の目的は表面ベトツキ等がなく取扱い易く、耐水性、印刷性、定着性に優れ、しかも印字或は画像等を印刷したシート等が長期間保存されても、水性インクの滲みがない、強度が強いインク受容層を有する水性インク印刷用シートを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、一般的に、インクジェットプリンター等に使用される水性インクに配合されている染料(顔料)等が、アニオン性であることに着目し、鋭意検討を重ねてきた。その結果、インク受容層(A)にカチオン性成分を配合することによって、水性インクに含まれている染料等は、インク受容層(A)に吸着されて、固着され、受容層中で移行することが抑られる。従ってインクの滲み等を防止できることが見出され、本発明が完成するに至った。

【0008】 本発明の特徴は、吸水性樹脂単独成分、または、吸水性樹脂とエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物とからなる成分の100重量部に対してカチオン性成分を1~100重量部配合してなる組成物からなる水性インク印刷用シート又は前記組成物から成るインク受容層(A)を少なくとも一方の外層とする多層構成の水性インク印刷用シートを提供することにある。

【0009】

【発明の実施の形態】 本発明に係る吸水性樹脂として

は、従来公知のものをいずれも使用できる。例えばポリアルキレンオキシド化合物及びその誘導体、架橋ポリアルキレンオキシド化合物及びその誘導体、ポリアルキレンオキシド化合物又はその誘導体とイソシアナート系化合物との反応生成物、ポリアクリル系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂等を挙げることができる。また、本発明では、これらを1種単独で又は2種以上混合して使用してもよい。これら吸水性樹脂中では、ポリアルキレンオキシド化合物及びその誘導体、架橋ポリアルキレンオキシド化合物及びその誘導体、ポリアルキレンオキシド化合物又はその誘導体とイソシアナート系化合物との反応生成物並びにこれらの混合物が好適に使用できる。

【0010】ポリアルキレンオキシド化合物としては、例えばエチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドを付加重合して得られるポリアルキレンオキシド化合物が挙げられる。ポリアルキレンオキシド誘導体としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール等の多価アルコールにエチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドを付加重合して得られるポリアルキレンオキシド誘導体が挙げられる。これらポリアルキレンオキシド化合物又はその誘導体の分子量は、特に限定されるものではないが、通常2万以上が望ましい。

【0011】架橋ポリアルキレンオキシド化合物及びその誘導体としては、上記ポリアルキレンオキシド化合物及びその誘導体に電子線を10~20Mrad照射したものや、上記ポリアルキレンオキシド化合物及びその誘導体を、従来公知の架橋剤（例えば、ジフェニルメタニソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート）を用いて架橋したもの等を挙げることができる。

【0012】ポリアルキレンオキシド化合物又はその誘導体と反応するイソシアナート系化合物としては、分子内にイソニトリル基（-N=C=O）を少なくとも1個有するものである限り従来公知のものを広く使用できる。例えばn-ブロピルイソシアナート、n-ヘキシルイソシアナート、シクロヘキシルイソシアナート、フェニルイソシアナート、ヘキサンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート等が挙げられる。

【0013】本発明に係るエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物としては、特に制限はなく従来公知のものが使用できるが、エチレン含有量が20~60モル%、けん化度96モル%以上のものが好適に使用できる。エチレン含有量が20モル%未満であると、エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物の融点が高くなり、水性インク印刷用シートのインク受容層の形成が困難になる傾向があり、エチレン含有量が60モル%を超えると水性インク吸収性が低下する傾向がある。また、けん化度が96モル%未満であると水性インク吸収性が低下する傾向がある。

【0014】本発明に係るインク受容層（A）を形成す

る吸水性樹脂とエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物とからなる成分は、吸水性樹脂が5~100重量%、好みしくは30~90重量%、より好みしくは60~80重量%が例示できる。吸水性樹脂の成分が5重量%未満であると、吸水速度が遅く、印刷直後の印刷インクが水で拭くだけで容易に除去され、また吸収乾燥された後でも擦ると容易に剥離し水性インクの定着性、密着性が低下する傾向があり、好みしくない。

【0015】一般的に、水性インクに含まれる染料などはアニオン性を示すものが殆どである。従って、本発明に係るインク受容層（A）としては、アニオン性染料を吸着するカチオン性成分を、上記記載の吸水性樹脂の単独成分、または吸水性樹脂とエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物からなる成分に配合し、印刷された場合、水性インクを吸着し定着させるものが好ましい。斯かるカチオン性成分としては、第2級アンモニウム塩、第3級アンモニウム塩、第4級アンモニウム塩、第2級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤、第3級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤、第4級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤 アミン型もしくはアミン塩型カチオン界面活性剤、正電荷を有する微粒子並びにカチオン性を有するポリマーからなる群より選ばれた少なくとも1種を挙げることができる。

【0016】具体的には、塩化ベンジルトリメチルアンモニウム、モノアルキルアンモニウムクロライド、ジアルキルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムクロライド、オクチルシクロヘキシルジメチルアンモニウムクロライド、ジヒドロキシエチルステアリルアミン、ステアリルアミン塩酸塩、正電荷を有するアルミナ又はアルミゾル、ポリアクリルアミドのカチオン変性物、ポリアリルアミン、ポリアミンスルホン、ポリビニルアミン、ポリエチレンイミン、ポリエチレンイミンアクリロニトリル付加物、ポリエチレンイミンアクリラミド付加物、ポリアミドエビクロヒドリン反応物、ポリアミドエビクロヒドリン樹脂、ポリビニルピリジニウムハライド、ポリビニルアルキルアンモニウムハライド、ポリビニルベンジルアルキルアンモニウム並びに4級アンモニウム塩を分子構造中に有するポリマー等からなる群より選ばれる少なくとも1種を例示できる。

【0017】この際、カチオン性成分の配合量は、吸水性樹脂単独成分100重量部、または、吸水性樹脂とエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物からなる成分100重量部に対して1~100重量部、好みしくは5~80重量部、より好みしくは10~60重量部配合する。カチオン性成分の配合量が1重量部未満では、水性インクを吸着しインク染料を受容層（A）内に固着せしめインク滲みを防止できない傾向があり、100重量部を超えると、水性インクの吸水性、印字或は印刷適性が劣る傾向があり、好みしくない。

【0018】本発明に係る水性インク印刷用シートが、

(A) / (B) / (C) もしくは (A) / (B) / (C) / (B) / (A) 等の積層シートである場合、支持基材層 (C) がプラスチックス樹脂である場合は、熱可塑性であるかぎり特に制限はなく、例えばポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエスチル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、環状オレフィン系共重合体、ポリカーボネート系樹脂を挙げることができる。中でもポリエスチル系樹脂が、透明性、剛性等が優れており特に好みしい。この際、例えば支持基材層 (C) の表面がコロナ放電等により表面処理され、濡れ張力が 40 dyn/cm 以上 のポリプロピレン系樹脂からなる支持基材層 (C) を用いる場合、処理面が (A) 層と接するように積層する (A) / (C) 、 (A) / (C) / (A) 構成でもよい。

【0019】ポリエスチル系樹脂としては、ジカルボン酸成分とジオール成分とが重縮合して合成されるポリエスチル系樹脂が広く使用できる。ここでジカルボン酸成分としては、脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸等やこれらの混合物が挙げられ、具体的には脂肪族ジカルボン酸として、炭素数 2 ~ 20 のアジピン酸、セバシン酸、ドデカンカルボン酸等が、芳香族ジカルボン酸として、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等が、脂環式ジカルボン酸として、シクロヘキサンジカルボン酸等がそれぞれ例示される。ジオール成分としては、脂肪族グリコール、脂環式グリコール等やこれらの混合物が挙げられ、具体的には、脂肪族グリコールとしてエチレングリコール、ジエチレングルコール、1, 3-ブロバンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 10-デカンジオール等が、脂環式グリコールとしては 1, 4-シクロヘキサンジオール等がそれぞれ例示される。

【0020】ポリオレフィン系樹脂としては、オレフィン類の単独重合体、共重合体、オレフィン類とオレイン類以外の他のモノマー、例えばビニル系モノマー等との共重合体及びこれらの混合物等を例示できる。具体的には、低密度から高密度に亘る各種密度のポリエチレン（線状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレンを含む）、ポリプロピレン、ポリブテン、エチレン-ブロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、ブロピレン-ブテン共重合体、アイオノマー樹脂、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、変性ポリオレフィン系樹脂等を例示できる。

【0021】ポリアミド系樹脂としては、脂肪族系ポリアミド樹脂、芳香族系ポリアミド樹脂、非晶質系ポリアミド樹脂等を例示できる。脂肪族系ポリアミド樹脂としては、従来公知のものを広く使用でき、具体的にはナイロン 6、ナイロン 66、ナイロン 610、ナイロン 12 等のポリアミド、ナイロン 6-66 共重合体、ナイロン 6-610 共重合体等を例示できる。芳香族系ポリアミド樹脂としては、従来公知のものを広く使用でき、具体

的にはメタキシリレンジアミンとアジピン酸とから合成されたポリメタキシリレンアジパミド等のメタもしくはパラキシリレンジアミンと炭素数 4 ~ 12 程度のジカルボン酸とから重縮合されたポリキシリレン系重合体等を例示できる。非晶質系ポリアミド樹脂は、結晶性がないものか又は結晶性が乏しいものを総称する概念であり、従来公知の物を広く使用できる。斯かる非晶質系ポリアミド樹脂としては、一般的には主鎖及び/又は側鎖等に芳香族環を有する半芳香族系ポリアミド樹脂を例示でき、具体的にはテレフタル酸、イソフタル酸等のジカルボン酸とヘキサメチレンジアミン等のジアミンとの共重合体、三元共重合体等を例示できる。

【0022】ポリスチレン系樹脂としては、例えばスチレン系モノマーの単独重合体、スチレンを主成分とした 2 成分系、3 成分系共重合体及びこれらに他の成分を配合した混合物等を例示できる。具体的には、スチレンモノマーの単独重合体、合成ゴムを配合または共重合したポリスチレン、例えばスチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-メチルメタアクリレート共重合体、スチレン、アクリロニトリル及びブタジエンの 3 成分共重合体（ABS樹脂）、スチレン誘導体の重合体、例えばメチルスチレン重合体、 α -メチルスチレン重合体、ジクロリルスチレン重合体及びこれらの混合物を例示できる。

【0023】また、本発明で用いることができる環状オレフィン系共重合体とは、エチレン、プロピレン、ブテン-1、4-メチルペンテン等の α -オレフィンと少なくとも 1 種の環状オレフィンとの共重合体を例示できる。具体的な環状ポリオレフィンとしてはビシクロ

【2.2.1】ヘプタジエン誘導体、テトラシクロ-3-ードデセン誘導体、ヘキサシクロ-4-ヘプタデセン誘導体、オクタシクロ-5-ードコセン誘導体、ペンタシクロ-4-ヘキサデセン誘導体、ペンタシクロ-3-ペンタデセン誘導体、ヘプタシクロ-4-エコイセン誘導体およびノナシクロ-5-ペンタコセン誘導体等を挙げることができる。

【0024】また、ポリカーボネート系樹脂としては、特に制限されないが、ビスフェノール A から界面重合法、エステル交換法、ピリジン法等によって製造されるもの、ビスフェノール A とジカルボン酸誘導体、例えばテレ（イソ）フタール酸ジクロリド等との共重合により得られるポリエスチルカーボネート、ビスフェノール A の誘導体、例えばテトラメチルビスフェノール A 等の重合により得られるものを例示できる。

【0025】更に支持基材層 (C) としては、プラスチックス以外に紙（和紙、コート紙、中性紙）、紙と適宜なプラスチックスからなるフィルムをラミネートしたシート類、紙に樹脂成分を含浸させてなるシート、或いは合成繊維や天然繊維を素材とする不織布等の繊維素材か

らなる基材も好ましいものと言える。

【0026】不織布は、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン系樹脂又はポリエステル系樹脂、ポリアミド系熱可塑性樹脂、及びこれらを複合した熱可塑性樹脂等を溶融紡糸してなる樹脂(繊維)状物質を公知の製法(バインダー接着法、機械絡合法、ヒートボンド法、スパンボンド法、メルトブロー法、水流絡合法)で目付量を数g/m²～数百g/m²に繊維状に加工したものや天然繊維からなる布地、合成繊維と天然繊維(絹、綿、羊毛等)の複合物等を例示できるが特に限定されるものでない。

【0027】本発明に係る水性インク印刷用シートが単層または積層シートの場合、一方又は両方の外層と成る

(A)層は、吸水性樹脂5～100重量%とエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物95～0重量%とからなる成分の100重量部に対してカチオン性成分を1～10重量部配合してなる組成物からなる層である。この際、斯かる組成物の(A)層から成る単層の水性インク印刷用シートの厚さは2～150μmを好ましいものとして例示できる。また、2層構成が、例えば(A)/(B)の場合、3～250μm、3層構成、例えば(A)/(B)/(A)もしくは(A)/(B)/(C)の場合、5～750μm、5層構成の場合、例えば(A)/(B)/(C)/(B)/(A)の場合、8～1100μmを好ましいものとして例示できる。更に、表面が、例えばコロナ放電処理された(C)層と(A)層からなる、例えば(A)/(C)の2層構成である場合、4～650μmを、(A)/(C)/(A)の3層構成の場合、6～800μmを例示できる。

【0028】本発明に係る水性インク印刷用シートが積層シートである場合、(B)層を構成する接着性樹脂としては、前記支持基材層(C)に用いる重合体として例示したポリオレフィン系樹脂と同様なポリオレフィン系樹脂に、例えばマレイン酸、アクリル酸、メタアクリル酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸及び/又はそれらのエステル、酸無水物、金属塩等やそれらの誘導体を共重合、例えばグラフト共重合した変性重合体からなる接着性樹脂を代表的な物として例示できる。

【0029】上記以外の接着性樹脂としては、上記の変性重合体と他の成分、例えば他のオレフィン系樹脂との混合物、アイオノマー樹脂、エチレン-エチルアクリレート樹脂、エチレン-ビニルアルコール共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物等を挙げることができるが、これ等のみに限定されず、従来公知のホットメルト系接着剤、変性エボキシ樹脂、水系ウレタン樹脂、紫外線硬化型樹脂、反応性ポリオレフィン系オリゴマー等と水系ポリエステルエマルジョン、水系アクリルエマルジョン、水系ポリウレタンエマルジョン等の公知のアンカーコート剤も例示できる。本発明では、これらを単独で又は少なくとも2種混合して使用できる。この際、

(B)層が表面にあらわれる積層構成の場合、特に制限はないが、ブロッキングが発生しにくい接着性樹脂を使用することが望ましい。

【0030】本発明に係る(A)層を形成する吸水性樹脂単独成分に、または吸水性樹脂とエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物とからなる成分に、カチオン性成分を配合した組成物の調製方法は、特に制限なく、従来のポリオレフィン系組成物の調製に用いられる方法で行なえばよい。具体的には、例えばリボンブレンダー、ヘンセルミキサー、タンブラー等を用いてブレンドする方法、ニーダー、バンバリミキサー、ロール等を用いて混練する方法、1軸または2軸押出機でストランド状に押し出し切断機等により適宜の長さに切断してペレットを製造する方法等が例示できるが特に制限はない。

【0031】本発明に係る(A)層、(B)層及び(C)層には、その特性(例えば、印刷性、透明性、印字、画像の滲み防止性等)を阻害しない範囲内で、必要に応じて各種の添加剤、充填剤、その他の熱可塑性樹脂等を配合してもよい。例えば、添加剤として耐熱安定剤、光安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、滑剤、抗菌剤、耐水化剤、紫外線防止剤等を、充填剤として炭酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化マグネシウム、タルク、シリカ等を例示できる。その他の熱可塑性樹脂としては、例えばアイオノマー、熱可塑性エラストマー等例示できるが、特に制限はなく、配合しなくても差支えない。

【0032】本発明に係る水性インク印刷用シートの好ましい態様は、上記した吸水性樹脂単独成分に、または吸水性樹脂とエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物からなる成分に、カチオン性成分を配合してなる組成物からなるインク受容層(A)の単層シート、前記インク受容層(A)と接着性樹脂からなる接着層(B)の少なくとも2層から構成される(A)/(B)の積層シート、または(A)をスキン層、(B)をコアー層として構成される(A)/(B)/(A)の積層シート、或は、吸水性樹脂5～100重量%とエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物95～0重量%とからなる成分の100重量部に対してカチオン性成分を1～100重量部配合してなる組成物から形成されるインク受容層(A)と、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、環状ポリオレフィン系共重合体又はポリカーボネート系樹脂のいずれかから形成される支持基材層(C)とが、接着性樹脂からなる接着層(B)を介して少なくとも3層から構成される(A)/(B)/(C)の積層シートまたは(A)/(B)/(C)/(A)、(A)/(B)/(A)/(B)、(A)/(B)/(C)、(A)/(B)/(C)/(B)/(C)等の5層構成の積層シートを例示できる。

【0033】また、(C)層の表面が、例えばコロナ放電処理され濡れ張力が40dyn/cm以上のある場

合、(B)層を介さずに、(C)層の処理面側に(A)層を積層してなる(A)／(C)の2層構成、又(C)層の両面がコロナ放電され濡れ張力が40dyn/cm以上である(A)／(C)／(A)の3層構成の積層シート等を例示できる。この際、(B)層を介して積層してもよいのは勿論である。この際、濡れ張力が40dyn/cm未満であると、(C)層と(A)層との接着強度が低下する傾向があり好ましくない。

【0034】本発明に係る単層及び少なくとも一方表面を形成するインク受容層(A)を有するシートが、一般的に広く使用されているアニオン性の染料を含有する水性インクで印刷されると、アニオン性のインク染料(顔料)が、インク受容層(A)に配合されているカチオン性成分と結合し、染料はイオン性を消失し、高分子量の着色体からなる印刷層がシート上に形成される。該印刷層は高分子量の着色体であるので、印刷層中を移行しにくい傾向があり、従って、インク着色体の滲みが抑えられる傾向になり、インクの滲みが防止できると推察される。

【0035】本発明に係る水性インク印刷用シートは、必要ならば、透明性、カール防止性、インク滲み防止性等を阻害しない範囲内で、(B)及び／又は(C)の表面、あるいは、(A)と(B)及び／又は(A)と(C)の層間に1種以上の樹脂からなる適宜な層を積層してもよい。適宜な層を構成する樹脂としては、特に制限はないが(A)、(B)及び(C)のいずれかと同種の樹脂又は異種の樹脂でもよい。この際、異種の樹脂としては、エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物及び吸水性を有する本発明と異なる樹脂、例えばエチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリビニルアセタール系樹脂、シリコーン系樹脂等を好ましいものとして例示できるが、これら以外のものであって、透明性、インク滲み防止性及びその他の特性を阻害しない物であればよく、特に制限はない。

【0036】本発明に係る水性インク印刷用シートが積層構成である場合、少なくとも(A)、(B)及び(C)からなる水性インク印刷用シートの積層方法としては、例えば(A)／(B)／(C)となるように共押出して積層する共押出法、(A)又は(C)の表面に(B)を押し出し製膜するか、(B)の表面に(A)又は(C)を押し出し製膜して、例えば(A)／(B)／(C)となるように積層する押出ラミネート法、あるいは、(A)、(B)、(C)を接着剤を介して(A)／(B)／(C)となるように積層するドライラミネート法及び(A)、(B)、(C)を別々に製膜し(A)／(B)／(C)となるように熱圧着して積層する熱圧着法、もしくは(C)または(B)の少なくとも一方表面に(A)をコーティングする方法等が例示でき、特に制限はない。

【0037】更に、少なくとも(A)及び(B)からな

る水性インク印刷用シートにおいては、積層方法として、前記と同様な方法で積層する共押出法、ドライラミネート法、熱圧着法、コーティング方法等を例示でき、特に制限はない。一方、(A)／(C)或は(A)／(C)／(A)等の如く(B)層を層間に介在させない積層シートの積層方法としては、(C)層の少なくとも一面を、前記の(C)層の製膜工程で製膜と同時もしくは製膜後別工程で、例えばコロナ放電処理機を用いて表面処理(表面濡れ張力40dyn/cm以上)をおこない、該処理面に(A)層と接するように、例えば(A)／(C)、(A)／(C)／(A)となるように熱圧着して積層する方法、コーティング方法等を例示でき特に制限はない。

【0038】本発明に係る水性インク印刷用シートの製法は、溶融積層できるTダイ法によって行う共押出法で製膜するのが好ましいが、特に限定されない。具体的には、先ず、吸水性樹脂5～100重量%とエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物95～0重量%からなる成分の100重量部に対してカチオン性成分を1～100重量部を配合してなる組成物を、バレル温度170～210℃、ダイ温度160～200℃に設定した、例えば30mmの2軸押出機で溶融混練しストランド状に押し出し、空冷あるいは水冷した後、切断し、インク受容層(A)を形成する、粒経3mm、長さ4mmのペレットを造粒製造する。

【0039】水性インク受容層(A)からなる単層シートの場合は、上記ペレットを用いて通常のTダイ法で形成すればよく、特に制限はない。支持基材層(C)を有する積層シートの場合は、共押出用Tダイを共有連結した少なくとも独立した3台の押出機の各ホッパーに、前記インク受容層(A)を形成するペレット、支持基材層(C)を形成する、例えばポリエステル系樹脂、接着層(B)を形成する接着性樹脂を投入する。投入された各樹脂(ペレットが好ましい)は、特に制限されないが、170～270℃に加熱された押出機で溶融押出され、冷却ロール、水中又は空冷で冷却固化され、例えば(A)／(B)／(C)構成の水性インク印刷用シートが成形される。更に、他の構成としては、独立した5台の押出機を用いて同様にして(A)／(B)／(C)／(B)／(A)又は(A)／(B)／(A)／(B)／(C)、(A)／(B)／(C)／(B)／(C)等の5層構成の水性インク印刷用シートを成形すればよい。更に、例えば(A)／(B)構成のものや、(A)／(B)／(A)の3層構成のものも、前記と同様にして成形すればよい。

【0040】別の製法としては、例えば共押出用Tダイを共有連結した独立した2台の押出機の各ホッパーに、前記インク受容層(A)を形成するペレット、接着層(B)を形成する接着性樹脂を投入し、特に制限されないが、170～210℃に加熱された押出機で溶融押出

され、冷却ロール、水中又は空冷で冷却固化され、例えば(A)／(B)構成の水性インク印刷用シートを成形する。更に、別の工程で、支持基材層(C)を成形する、例えばポリエステル系樹脂を用い通常のTダイ法で单層のポリエステル系樹脂からなるシートを成形する。次いで、前記の(A)／(B)積層シートと、支持基材層(C)、例えばポリエステル系樹脂からなるシートとを用いて、(A)／(B)／(C)となるように熱圧着法で成形してもよく、このことについて特に制限はない。

【0041】本発明に係る水性インク印刷用シートは、单層シートであろうと積層シートであろうと、前記の水性インク印刷用シートを必要に応じて、延伸してもよく特に制限はない。延伸方法としては、前記の製膜に引き続き連続して2軸に延伸できる逐次2軸延伸法が例示できるが、特に制限はなく、1軸延伸、同時2軸延伸等でもよい。また、別工程で延伸してもよい。延伸条件は、特に限定されないが、縦延伸は、加熱された遅駆動ロール(前)と加熱された速駆動ロール(後)の回転速度比によって、縦方向に表面温度50～120℃、延伸倍率1.5～5.0倍延伸する条件を、横延伸は、テンターを用いてシートの両端をクリップで把持して、横方向にテンター内雰囲気温度60～150℃、延伸倍率3.0～5.0倍延伸する条件をそれぞれ例示できる。これ以外にも、環状ダイスを用いてチューブ状フィルムを製膜しチューブ延伸法で1軸または2軸に延伸してもよい。

【0042】また、本発明に係る水性インク印刷用シートは、必要ならば、延伸に引続き熱固定してもよい。熱固定する方法は、一般には、テンターの後室で、横延伸に統いて、延伸温度より高い温度で、幅方向に数%(0.5～2%)弛緩しながら、1.0～20秒程度熱固定する方法を例示できるが、特に制限はない。

【0043】本発明に係る水性インク印刷用シートの総厚さとしては、2～1100μm程度を例示できる。2μm未満では機械的強度が低下する傾向があり、1100μmを越えると剛直になりすぎ、透明性等が低下する傾向がある。

【0044】本発明に係る水性インク印刷用シートが、吸水性樹脂を5～100重量%とエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物を95～0重量%からなる成分100重量部に対してカチオン性成分を1～100重量部配合してなる組成物からなるインク受容層(A)の单層シートの場合は、2～150μm程度を例示できる。

【0045】また水性インク印刷用シートが、インク受容層(A)と接着性樹脂からなる接着層(B)とからなる、例えば(A)／(B)、またはインク受容層(A)と表面処理(コロナ放電処理)が施され、濡れ張力40dyn/cm以上の支持基材層(C)とからなる(A)／(C)の2層構成の場合、特に制限はないが、総厚さが3～250μm程度であり、インク受容層(A)の厚

さは2～150μm、接着層(B)の厚さは1～150μm、また支持基材層(C)の厚さは2～500μmを例示できる。インク受容層(A)の厚さが2μm未満では水性インクの吸収性が低下する傾向が、150μmを超えると透明性が悪化する傾向がある。

【0046】更に、インク受容層(A)と接着層(B)とからなる、例えば(A)／(B)／(A)或は、インク受容層(A)並びに接着層(B)及び、例えばポリエステル系樹脂を支持基材層(C)とからなる、例えば(A)／(B)／(C)の3層構成、或は(A)／(B)／(C)／(B)／(A)等の5層構成の場合、インク受容層(A)の厚さは、特に制限はないが、2～150μmを例示でき、2μm未満では水性インクの吸収性が、150μmを超えると透明性が悪くなる傾向がある。接着層(B)は、例えば、高度に変性された変性ポリオレフィン系樹脂からなる接着層であり、(A)と(A)もしくは(A)と(C)とを強固に接着できる程度であればよく、特に制限はないが150μm以下、好みしくは1～150μmを例示できる。

【0047】また、受容層(A)と表面処理(例えは、コロナ放電処理)が施され例えは濡れ張力が40dyn/cm以上である支持基材層(C)とからなる、例えば(A)／(C)／(A)／(C)／(A)等の5層構成の場合、受容層(A)の厚さは、特に制限はないが、2～150μmを例示でき、2μm未満では水性インクの吸収性が、150μmを超えると透明性が悪くなりインク吸収性能から経済的ではない。

【0048】支持基材層(C)の厚さは、特に制限はないが、2～500μmを例示できる。2μm未満では機械的強度が不足する傾向があり、500μmを超えるとシートが剛直になると共に透明性が低下する傾向があり、例えはOHP等のシートとして使用し難くなる傾向がある。この際、水性インク印刷用シートの総厚さは、特に制限はないが、3層構成の場合5～750μm、5層構成の場合、8～1100μm程度を例示できる。

【0049】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき詳しく述べる。但し、本発明は下記の実施例により制限されるものではない。なお、本発明の下記実施例における各検査項目は下記の方法により行った。

【0050】【保存性】：水性インク印刷用シートに、水性インクBJプリンター〔キャノン(株)製BJC-600J〕を用いて水性インクで印字を施し40℃、90%RHに設定された恒温恒湿器に5日間放置した後、インクの滲み程度を目視評価する。◎…滲みが全く無い、○…滲みがほとんど無い、△…滲みが容易に認められる、×…滲みが多く認められる。

【印刷性】：水性インク印刷用シートに、水性インクBJプリンター〔キャノン(株)製BJC-600J〕を

用いて水性インクで印字を施し印刷性を目視評価する。
◎…非常に優れている、○…優れている、×…非常に劣る。

【耐水性】：水性インク印刷用シートに、水性インクB Jプリンター【キャノン（株）製B J C - 6 0 0 J】を用いて水性インクで印字し、水に24時間浸漬後のインク滲み或はインクの脱落の程度を目視評価する。◎…インクの滲み、脱落が全くない。○…インクの滲み、脱落がほとんどない。△…インキの滲み、脱落が容易に認められる。×…インクの滲み、脱落が多く認められる。

【透明性】：ASTM D 882に準じて、日本電色工業（株）製デジタルヘイズメーターN D H 2 Dにより測定したヘイズ（%）で評価した。

【0051】実施例1

水性インク受容層（A）を構成する原料として、ポリエチレンオキサイド架橋体を60重量%と、エチレン含有量40モル%、けん化度96モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物を40重量%とを混合してなる成分の100重量部に対して塩化ベンジルトリメチルアンモニウム40重量部を配合してなる組成物を、バレル温度180°C、ダイ温度170°Cの30mmΦの2軸押出機に供給リストランド状に押出して得たペレットを用いた。

【0052】上記で得たペレットをインク受容層

	実施 例1	実施 例2	実施 例3	実施 例4	実施 例5	実施 例6	実施 例1	比較 例2
保存性	◎	○	◎	◎	◎	◎	×	×
印刷性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐水性	○	○	○	○	○	○	×	×
ヘイズ（%）	3.9	3.7	4.0	4.2	-	-	4.5	4.3

【0053】実施例2

水性インク受容層（A）が、ポリエチレンオキサイド架橋体60重量%と、エチレン含有量40モル%、けん化度96モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物を40重量%とを混合してなる成分の100重量部に対してカチオン性成分としてレオレックスAS（第一工業製薬（株）製の4級アンモニウム塩を分子構造中に有するポリマーの商品名）を40重量部配合してなる組成物であること以外は、実施例1と同様にして水性インク印刷用シートを得た。該水性インク印刷用シートの保存性、印刷性、耐水性、透明性（ヘイズ）を表1に示した。

【0054】実施例3

独立した5台の押出機に5層共押出用Tダイを連結し、2台の押出機には実施例1で得たインク受容層（A）を形成するペレット、他の2台の押出機に接着層（B）を形成するポリエチレン系樹脂をマレイン酸で変性した接着性樹脂を、他の1台に支持基材層（C）を形成する工

（A）、ポリエチレン系樹脂をマレイン酸で変性してなる接着性樹脂を接着層（B）に用いた。2層共押出用Tダイスに連結された独立した2台の押出機の1台に

（A）となる前記ペレットを、他の1台に接着層（B）となるマレイン酸で変性されたポリエチレン系樹脂を各々供給し、溶融共押出により溶融積層した後、冷却ロールで急冷して、厚さ25μm [（A）/（B）=20/5] の（A）/（B）構成の2層シートを得た。一方、別工程で、固有粘度0.78d1/gの非晶質直鎖状ポリエチレンテレフタレートを、シリンダー温度270°C、ダイス温度260°Cに加熱された通常のTダイを装着した押出機で溶融押出して冷却ロールで急冷し、厚さ100μmのポリエチレンテレフタレートから成る支持基材層の单層シート（C）を得た。

【0055】上記で得た、（A）/（B）構成の2層シートと支持基材層を構成する单層シート（C）とを用いて（A）/（B）/（C）=20/5/100=125μmの構成になるように、ロール温度100°C、圧力10kgf/cm²の条件で熱圧着して、水性インク印刷用シートを得た。該水性インク印刷用シートの耐保存性、印刷性、耐水性、透明性（ヘイズ）を表1に示した。

【0056】実施例4

【表1】

チレン-酢酸ビニル共重合体けん化物を各々供給し、押出機のシリンダー温度210°C、ダイ温度200°Cに加熱し溶融共押出し溶融積層した。次いで冷却ロールで急冷し、厚さが（A）/（B）/（C）/（B）/（A）=10/3/100/3/10=126μmの5層構成の水性インク印刷用シートを得た。該水性インク印刷用シートの保存性、印刷性、耐水性、透明性（ヘイズ）を表1に示した。

【0057】実施例5

水性インク受容層（A）として、実施例1で得られたペレットを用い、通常のTダイ法（シリンダー温度210°C、ダイ温度200°C）で製膜して得られる厚さ20μmのシートを用いた。支持基材層（C）として、密度0.90g/cm³、メルトフローレイト（230°C）1.0g/10分のポリプロピレン系樹脂を通常のTダイ法で溶融押出し、巻取り機前に設置されているコロナ放電処理機（25Wh/m²）で処理してなる厚さ70μmのシートを用いた。前記（A）と（C）とが、

(A) / (C) となるように重ね合わせ、熱圧着(90°C, 12 kgf/cm²)し、2層からなる水性インク印刷用シートを得た。該水性インク印刷用シートの保存性、印刷性、耐水性、透明性(ヘイズ)を表1に示し

ポリエチレンオキサイド架橋体 (住友精化製 アクアコーク)	50重量部
カチオン性成分 レオレックス (第一工業製薬 4級アンモニウム塩含有カチオン性ポリマー)	30重量部
アクリルエマルジョン(粒子径80nm, 19%水溶液) (カチオン性ソープフリーエマルジョン、日本合成ゴム製)	79重量部
ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤	1重量部
メタノール	300重量部

からなる溶液を自付量85g、厚み188μm未処理紙に含浸させ、80°Cで3分間熱風乾燥後、この処理紙を100°Cに加熱した圧着ロール(線圧5kg/cm)熱圧着して水性インキ印刷用紙を得た。処理後の紙厚みは

ポリエーテルポリオール (三洋化成製、メルポール分子量8万)	50重量部
カチオン性成分 レオレックス (第一工業製薬 4級アンモニウム塩含有カチオン性ポリマー)	30重量部
アルミナゾル(20%水溶液) (カチオン性微粒子 粒子径10×20nm、日産化学製)	75重量部

上記組成からなる原料をペント式二軸混練り機(シリンドー140°C、ダイス120°C)で3×4mmのペレットを得た。上記ペレットを40mm押出機(シリンドー150°C)を用いて自付量60g、厚み120μmのポリエステル系不織布の上に押し出し、5°Cに冷却したチルロールで冷却固化後、線圧10kg/cmの加熱圧着ロール(100°C)で加圧処理後に水性インキ印刷用不織布シートを得た。処理後のシート厚み115μm、自付量73gであった。評価結果を表1に示す。

【0060】比較例1

インク受容層(A)が、カチオン性成分を含有しない成分からなること以外は実施例1と同様にして水性インク印刷用シートを得た。該水性インク印刷用シートの保存性、印刷性、耐水性、透明性(ヘイズ)を表1に示した。

【0061】比較例2

インク受容層(A)が、エチレン含有量40モル%、けん化度96モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体40重量%とポリエチレンオキサイド架橋体60重量%とを含有する成分100重量部に対して多孔質微粒子シリカ

た。

【0058】実施例5

支持基材層(C)に紙を用いた実施例を次の構成で実施した。

188μm、自付量100gであった。評価結果を表1に示す。
【0059】実施例6
支持基材層(C)に不織布を用いた実施例を次に示す。
50重量部
30重量部
75重量部

188μm、自付量100gであった。評価結果を表1に示す。

【0059】実施例6

支持基材層(C)に不織布を用いた実施例を次に示す。

50重量部
30重量部
75重量部

ゲル(粒径1.8μm)を2重量部配合してなる組成物であること以外は実施例1と同様にして水性インク印刷用シートを得た。該水性インク印刷用シートの保存性、印刷性、耐水性を表1に示した。

【0062】表1から明らかなように、実施例1、2、3、4の水性インク印刷用シートは、水性インク受容層(A)にカチオン性成分を含有しない比較例1、2の水性インク印刷用シートより保存性、耐水性、印刷性等が優れている。

【0063】

【発明の効果】本発明に係る水性インク印刷用シートは、例えば水性インクジェットプリンター等で印字または画像等を印刷した場合、印刷物を長期間保存しても吸湿等によって、経時的にインクが滲み、印字、画像等の輪郭部が不鮮明になることがなく極めて優れた印字性、印刷性を有するものである。しかも耐水性、光沢性、透明性、形態安定性等も極めて優れているので、例えばオーバーヘッドプロジェクター(OHP)用シートとして好適に使用できる。

フロントページの続き

(51) Int.C1.⁶

C08L 29/04

101/00

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C08L 101/00

B41J 3/04

101Y